This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/13863 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/08094

A61K 7/00

SANNER, Axel [DE/DE]; Lorscher Ring 2c, 67227 Frankenthal (DE). SCHLARB, Bernhard [DE/DE]; Dhauner Strasse 15a, 67067 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:...

18. August 2000 (18.08.2000)

(74) Anwalt: KINZEBACH, Werner; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, RO, SI, US.

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,

(30) Angaben zur Priorität:

199 39 326.5 19. August 1999 (19.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

NL, PT, SE). Veröffentlicht:

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WITTELER, Helmut [DE/DE]; Birkenstrasse 9, 67259 Beindersheim (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Sel 10/049815 FD 2/19/2002

(54) Title: AQUEOUS COSMETIC COMPOSITION

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE KOSMETISCHE ZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: Disclosed is an aqueous cosmetic composition containing and emulsion polymer with a minimum temperature of film formation MFT that is determined in the absence of film forming auxiliaries and with at least one glass transition temperature T_g of the dried film, whereby 35 °C \leq $T_g \leq$ 80 °C and T_g - MFT \geq 8 °C. The composition is especially a nail varnish or a hair fixative formulation.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine wässrige kosmetische Zusammensetzung, enthaltend ein Emulsionspolymerisat mit einer in Abwesenheit von Filmbildehilfsmitteln bestimmten Mindestfilmbildetemperatur MFT und wenigstens einer Glasübergangstemperatur T_g des getrockneten Films, wobei 35 °C \leq $T_g \leq$ 80 °C und T_g - MFT \geq 8 °C. Die Zusammensetzung ist insbesondere ein Nagellack oder eine Haarfestigerformulierung.

PCT/EP00/08094 1

Wässrige kosmetische Zusammensetzung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige kosmetische Zusammensetzung, insbesondere in Form eines Nagellacks oder einer Haarfestigerformulierung.

- 10 Nagelpflegemittel, insbesondere in Form von Nagellacken, gehören zu den am meisten verwendeten dekorativen Kosmetika. Sie enthalten meist ein synthetisches Harz als Filmbildner sowie anorganische oder organische Pigmente oder Farbstoffe. Die Nagellacke sollen hohen Glanz, hohe Härte und gute Haftung auf keratinhalti-
- 15 gen Substanzen, wie Fingernägeln zeigen und bei Raumtemperatur rasch zu einem nicht klebrigen gleichmäßigen Film trocknen. Der hohe Glanz und die gute Haftung sollen über einen möglichst langen Zeitraum erhalten bleiben. Damit die Nagellacke mit üblichen Nagellackentfernern wieder entfernt werden können, müssen die
- 20 verwendeten filmbildenden Harze in Wasser-Aceton-Gemischen löslich sein. Dagegen sollen die filmbildenden Harze in Wasser oder Wasser-Alkohol-Gemischen unlöslich sein, damit der Nagellack bei Kontakt mit Wasser oder beim Umgang mit üblichen Haushaltschemikalien nicht angelöst wird.

25

Es finden zunehmend Nagellacke mit wässrigen Emulsionspolymerisaten als Bindemittel Anwendung. So beschreibt die EP-0424112 Nagellackformulierungen, die als Bindemittel ein Emulsionspolymerisat mit Kern/Schale-Aufbau enthalten. Das Polymer der äußeren

30 Schale hat eine Erweichungstemperatur, die niedriger als die des Polymers der inneren Schale ist. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die dort beschriebenen Nagellackzusammensetzungen eine unzureichende Haftung auf keratinhaltigen Substraten, z. B. auf Fingernägeln, zeigen und nach dem Trocknen rasch ihren Glanz verlie-35 ren.

Die DE-19727504 offenbart wässrige kosmetische Formulierungen, insbesondere Nagellackformulierungen, die als Bindemittel ein Emulsionspolymerisat enthalten, das durch Polymerisieren eines 40 Gemisches bestimmter Monomere in Gegenwart eines Monomere mit einer ionischen oder ionogenen Gruppe enthaltenden Polymerisats erhältlich ist. Die beschriebenen Formulierungen weisen zwar eine

ausreichende Haftung auf Fingernägeln auf, sind aber bei der Verwendung als Nagellack nicht vollständig zufriedenstellend. So verlieren die lackierten Oberflächen rasch ihren Glanz und zeigen nachteiligerweise einen klebrigen sensorischen Eindruck.

5

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine wässrige kosmetische Zusammensetzung, insbesondere einen Nagellack auf Wasserbasis, bereitzustellen, die nach dem Trocknen zu Filmen mit guter Haftung auf insbesondere keratinhaltigen Substraten, hohem 10 Glanz und hoher Glanzbewahrung sowie Klebfreiheit führt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch eine wässrige kosmetische Zusammensetzung gelöst, die ein Emulsionspolymerisat mit einer in Abwesenheit von Filmbildehilfsmitteln bestimmten Mindest-15 filmbildetemperatur MFT und wenigstens einer Glasübergangstemperatur Tg des getrockneten Films enthält, wobei

35 °C
$$\leq$$
 T_g \leq 80 °C und

20

$$T_g - MFT \ge 8 \circ C$$
.

Diese Regel muss für wenigstens eine Glasübergangstemperatur gelten, wenn das Polymerisat mehr als eine Glasübergangstemperatur aufweist.

25

In bevorzugten Ausführungsformen ist

40 °C
$$\leq$$
 T_g \leq 65 °C.

30 In bevorzugten Ausführungsformen ist außerdem

$$T_g - MFT \ge 12 \, {}^{O}C$$
,

vorzugsweise

35

$$T_g - MFT \ge 16 \, ^{\circ}C$$

besonders bevorzugt

$$T_g - MFT \ge 18 \, ^{\circ}C.$$

Das erfindungsgemäß verwendete Emulsionspolymerisat ist durch seine in Abwesenheit von Filmbildehilfsmitteln bestimmte Mindestfilmbildungstemperatur und die Glasübergangstemperaturen des 45 Films, der nach dem Trocknen erhalten wird, charakterisiert. Die Mindestfilmbildetemperatur ist diejenige Grenztemperatur, oberhalb der eine Kunststoffdispersion beim Trocknen unter festgeleg-

ten Bedingungen einen rissfreien Film bildet. Die Bestimmung der Mindestfilmbildetemperatur erfolgt unter den in der DIN 53787 festgelegten Bedingungen. Zu Beginn der Messung weist das Emulsionspolymerisat einen Feststoffgehalt von 30 bis 55 Gew.-% auf.

- 5 Als MFT wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung der Mittelwert aus 10 unabhängig durchgeführten Bestimmungen verwendet. Die Bestimmung erfolgt in Abwesenheit von Filmbildehilfsmitteln bzw. Koaleszierungs- oder Verlaufmitteln, d. h. die bestimmte MFT ist eine intrinsische Eigenschaft des untersuchten Emulsionspoly-
- 10 merisates. Selbstverständlich kann die formulierte kosmetische Zusammensetzung gewünschtenfalls derartige Hilfsmittel enthalten.

Die Bestimmung der T_g erfolgt mit einem handelsüblichen DSC-Kalorimeter mit einer Heizrate von 20 °C an einem Film, der durch Auf-15 bringen der Emulsion in einer Trockenfilmdicke von 100 μm auf Glas und Trocknen bei 23 $^{\circ}\text{C}$ und 50 % Luftfeuchtigkeit erhalten wird.

Um ein sicheres Verfilmen bei Körpertemperatur und darunter zu 20 gewährleisten, hätte der Fachmann ausschließlich Emulsionspolymerisate einer $T_{\rm g}$ von deutlich weniger als 35 °C in Betracht gezogen. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Verwendung von Emulsionspolymerisaten, die den obigen Kriterien genügen, als Bindemittel in z. B. Nagellackformulierungen zu Erzeugnissen 25 führt, die auch bei niedrigen Temperaturen einen guten Verlauf

und gute Verfilmungseigenschaften zeigen, nach dem Trocknen jedoch zu Filmen mit hoher Glanzbewahrung, hoher Härte und ohne klebrigen sensorischen Eindruck führen.

- 30 In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzung weist das Emulsionspolymerisat ein Maximum der Teilchengrößenverteilung im Bereich von 50 bis 200 nm, vorzugsweise 80 bis 150 nm, auf. Die Teilchengrößenverteilung ist dabei die Auftragung des Gesamtvolumens aller Teilchen einer
- 35 Klasse gegen den Teilchendurchmesser. Emulsionspolymerisate mit der angegebenen Teilchengrößenverteilung führen zu Filmen mit besonders hohem Glanz und hoher Glanzbewahrung.
- Verwendbare Emulsionspolymerisate werden durch Polymerisation 40 ethylenisch ungesättigter Verbindungen (Monomere) in einem Zwei-Phasen-System mit Wasser als kontinuierlicher Phase erhalten. Üblicherweise wird ein wasserlösliches Initiatorsystem zur Initiierung der Polymerisation verwendet. Im Allgemeinen enthält die wässrige Phase Emulgatoren und/oder Schutzkolloide.

Durch geeignete Auswahl der Monomerzusammensetzung und der Menge und Art der verwendeten Emulgatoren und/oder Schutzkolloide werden Emulsionspolymerisate erhalten, deren MFT und $T_{\rm g}$ den oben aufgestellten Bedingungen genügen.

5

Verwendbare Monomere sind z. B. $C_1-C_{30}-Alkyl$ (meth) acrylate, Vinylester, Vinylaromaten und deren Mischungen. Bevorzugte Monomere sind nachstehend im Zusammenhang mit bevorzugten Aspekten der Erfindung erörtert. Geeignete Schutzkolloide sind hydrophile Poly-10 mere und Copolymere, wie Polyvinylalkohole, Polyacrylsäuren, Polyacrylamide, Polyvinylpyrrolidone, sulfonathaltige Polyester, sulfonathaltige Polyamide, sulfonathaltige Polyurethane, carboxylathaltige PES, PA, PUR, sulfonat- oder carboxylathaltige Polyesteramide. Hydrophile Schutzkolloide mit ionischen oder ionoge-15 nen Gruppen sind bevorzugt.

Besonders geeignete Emulsionspolymerisate enthalten Styrol und vorzugsweise wenigstens ein unter Methylmethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat und tert-Butyl(meth)acrylat ausgewähltes Monomer 20 und vorzugsweise wenigstens ein unter Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure ausgewähltes Monomer.

In bevorzugten Ausführungsformen enthält das Emulsionspolymerisat wenigstens 2 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 3 25 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomereinheiten, Einheiten eines Monomers der Formel I,

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^2 \\
\mathbb{R}^1
\end{array}$$

30

45

worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe stehen und R^3 für $C_9-C_{30}-Alkyl$, insbesondere C12-C22-Alkyl, steht. Der Rest R3 kann für verzweigtes, cy-35 clisches oder lineares Alkyl stehen, wobei lineares Alkyl bevorzugt ist.

Bevorzugte Beispiele für Monomere der Formel I sind Ester der (Meth)acrylsäure mit C_{12} - C_{22} -Alkoholen, wie Laurylacrylat, Stea-40 rylacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Ester der Methylmethacrylsäure mit C12-C22-Alkoholen sowie Ester der Crotonsäure mit C_{12} - C_{22} -Alkoholen, wovon Laurylacrylat, Stearylacrylat, Laurylmethacrylat und/oder Stearylmethacrylat besonders bevorzugt sind.

5

In bevorzugten Emulsionspolymerisaten beträgt der Summenanteil von Styroleinheiten und Einheiten von Monomeren der Formel I, bezogen auf die gesamten Monomereinheiten, 15 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%.

5

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Emulsionspolymerisat um ein mehrstufiges Emulsionspolymerisat, das wenigstens eine erste Polymerdomäne und wenigstens eine zweite Polymerdomäne aufweist, wobei die erste Polymerdomäne aufgebaut ist aus

10

- 5 bis 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-Teilen, Monomereinheiten mit mindestens einer ionischen oder ionogenen Gruppe,
- 50 bis 95 Gew.-Teilen, vorzugsweise 70 bis 92 Gew.-Teilen, 15 neutralen Monomereinheiten

und die zweite Polymerdomäne im Wesentlichen aus neutralen Monomereinheiten aufgebaut ist.

20

Das bevorzugt verwendete Emulsionspolymerisat ist mehrstufig, d. h. es weist zwei oder mehrere Polymerdomänen auf. Es ist durch Emulsionspolymerisation eines eine höhere Polymerdomäne konstituierenden Monomers oder Monomerengemisches in Gegenwart des Po-

- 25 lymerisats der vorangehenden Stufe erhältlich. So wird ein zweistufiges Emulsionspolymerisat durch Emulsionspolymerisation eines die zweite Polymerdomäne konstituierenden Monomerengemisches in Gegenwart eines aus der ersten Polymerdomäne bestehenden Polymerisats hergestellt. Letzteres wirkt in der Regel als Schutzkol-
- 30 loid bei der Emulsionspolymerisation. Die Begriffe "erste" und "zweite" Polymerdomäne sind zur leichteren Bezugnahme für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung eingeführt. Bei drei- oder mehrstufigen Emulsionspolymerisaten ist damit keine bestimmte Anordnung dieser Domänen relativ zu weiteren Domänen impliziert.

35

Die erste Polymerdomäne ist aufgebaut aus 5 bis 50 Gew.-Teilen Monomereinheiten mit mindestens einer ionischen oder ionogenen Gruppe und 50 bis 95 Gew.-Teilen neutralen Monomereinheiten. Als Monomereinheiten mit ionischen oder ionogenen Gruppen werden sol-40 che Monomereinheiten bezeichnet, die sich von sauren bzw. anionischen, basischen bzw. kationischen oder amphoteren Monomeren ableiten.

Ionische Gruppen weisen eine volle Ionenladung oder ein Vielfaches davon auf. Ionogene Monomere können durch Protonierung/Deprotonierung bzw. Quaternierung in ionische Gruppen überführt werden.

5

Es können auch anionische und kationische Monomere gleichzeitig in der ersten Polymerdomäne vorhanden sein, wobei die beiden Monomertypen äquimolar vorliegen oder einer der beiden Monomertypen im molaren Überschuß vorliegen kann, so daß das damit herge-10 stellte Polymerisat nach außen anionisch oder kationisch ist.

- 10 stellte Polymerisat nach außen anionisch oder kationisch ist. Dies kann z. B. dann sinnvoll sein, wenn einer der beiden Monomertypen einen zusätzlichen Vorteil, etwa eine verbesserte Haftung oder Dispersionsstabilität bewirkt.
- 15 Anionische bzw. saure Monomere sind z.B. ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren, vorzugsweise mit 3 bis 6 C-Atomen, sowie polymerisierbare bzw. copolymerisierbare saure Carbonsäurederivate, wie (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure und deren Anhydride und Halbester, Fumarsäure und -halbester,
- 20 Itakonsäure; ungesättigte Sulfonsäurederivate, wie Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure oder deren Salze;
- ungesättigte Phosphor- oder Phosphonsäurederivate, wie Vinyl25 phosphonsäure oder die Phosphorsäuremonoester polymerisierbarer
 Alkohole wie z. B. Butandiolmonoacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.

Ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Acryl30 säure, Methacrylsäure und Crotonsäure sind bevorzugte anionische
bzw. saure Monomere. Diese können mit Vorteil ganz oder teilweise
neutralisiert sein.

Kationische bzw. basische Monomere sind z. B. (Meth)acrylsäure35 ester oder -amide von Aminoalkoholen bzw. Diaminen wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate oder -(meth)acrylamide wie etwa N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat,
N,N-Dimethylaminopropylacrylamid, Dialkylaminostyrole, wie z. B.
N,N-Dimethylaminostyrol und N,N-Dimethylaminomethylstyrol, Vinylpyridine wie 4-Vinylpyridin und 2-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol,
ferner Verbindungen, die durch Umsetzung der oben genannten basischen Monomeren mit bekannten Quaternierungsreagentien, wie Alkylhalogenide, Benzylhalogenide, Dialkylsulfate etc., hergestellt
werden können.

Beispiele für amphotere Monomere sind N-(3-Sulfopropyl)-N-meth-acryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-Betain und N-Carboxymethyl-N-methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-Betain.

5 Säuregruppen oder tertiäre Aminogruppen können durch Salzbildung bzw. Quaternisierungsreaktion in ionische Gruppen überführt werden.

Neutrale Monomereinheiten leiten sich von neutralen Monomeren,
10 d. h. Monomeren ohne ionische oder ionogene Gruppen ab. Zu den
neutralen Monomeren zählen auch die Monomere der Formel I. Das
Emulsionspolymerisat enthält in der Regel weitere neutrale Monomere, die sich zweckmäßigerweise in Hauptmonomere und davon verschiedene Monomere (Comonomere) einteilen lassen.

15

Als bevorzugte Hauptmonomere lassen sich z. B. $C_1-C_8-Alkyl (meth)$ acrylate, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat;

- 20 Vinylester von C_1 - C_{18} -Alkancarbonsäuren, insbesondere C_1 - C_8 -Alkancarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinylneodecanoat; Vinylaromaten, wie vorzugsweise Styrol, α und β -Methylstyrol, α -Butylstyrol, 4-Decylstyrol;
- 25 oder Mischungen davon anführen.

Weiter lassen sich aliphatische Olefine mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen, wie Butadien, Isopren und Chloropren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen, anführen.

30 Aliphatische Olefine mit zwei Doppelbindungen sind weniger bevorzugte Hauptmonomere.

Besonders bevorzugte Hauptmonomere sind Styrol, Methylmethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat und/oder tert-Butyl(meth)acrylat.

35

Geeignete Comonomere sind z.B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere wie Hydroxyalkyl(meth)acrylate, z.B. Hydroxypropyl- oder Hydroxyethyl(meth)acrylat, Amide oder substituierte Amide von ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, z.B.

40 Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, sowie die mit C_1 - C_6 -einwertigen Alkoholen veretherten N-Methylolacrylamide und N-Methylolmethacrylamide. Vernetzende Monomere, z. B. mit zwei Vinylgruppen, können mitverwendet werden, vorzugsweise werden diese in der zweiten Polymerdomäne eingesetzt.

8

Zu nennen sind weiterhin Nitrile und Vinylhalogenide. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril. Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinyli-5 denchlorid.

Die zweite Polymerdomäne ist überwiegend aus neutralen Monomereinheiten aufgebaut. Vorzugsweise ist sie zu 60 bis 100 Gew.-Teilen aus Einheiten der vorstehend angesprochenen Hauptmonomere und 10 0 bis 40 Gew.-Teilen aus Einheiten davon verschiedener Monomeren aufgebaut. Der Anteil ionischer Monomereinheiten liegt vorzugsweise unter 5 %.

In einem bevorzugten Emulsionspolymerisat ist die erste Polymer-15 domäne aufgebaut aus

- 5 bis 40 Gew.-Teilen Monomereinheiten mit mindestens einer ionischen oder ionogenen Gruppe,
- 2 bis 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-Teilen, 20 Einheiten von Monomeren der Formel I,
 - 10 bis 93 Gew.-Teilen, vorzugsweise 40 bis 85 Gew.-Teilen, Einheiten von C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von C₁-C₁₈-Alkancarbonsäuren, Vinylaromaten oder Mischungen davon, und
- 25 0 bis 40 Gew.-Teilen Einheiten davon verschiedener Monomeren,

und die zweite Polymerdomäne aufgebaut aus

- 30 60 bis 100 Gew.-Teilen Einheiten von C_1 - C_8 -Al-kyl(meth)acrylaten, Vinylestern von C_1 - C_{18} -Carbonsäuren, Vinylaromaten oder Mischungen davon, und
 - 0 bis 40 Gew.-Teilen Einheiten davon verschiedener Monomeren.

35

Das Gewichtsverhältnis der ersten Polymerdomäne zur zweiten Polymerdomäne liegt vorzugsweise im Bereich von 10:90 bis 60:40, insbesondere 30:70 bis 50:50.

40 Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (\overline{M}_w) des die erste Polymerdomäne bildenden Polymerisats liegt vorzugsweise über 10 000, besonders bevorzugt beträgt es 20 000 bis 200 000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

9

Die Herstellung des die erste Polymerdomäne bildenden Polymerisats kann durch ein beliebiges Polymerisationsverfahren, vorzugsweise aber durch Lösungspolymerisation erfolgen.

- 5 Als Lösungsmittel für die Lösungspolymerisation der ersten Polymerdomäne eignen sich z.B. solche mit einem Siedepunkt unter 100 °C bei 1 bar oder solche, die mit Wasser ein Azeotrop bilden, welche aus der wässrigen Polymerdispersion oder Polymerlösung, soweit gewünscht, leicht destillativ abgetrennt werden können.
- 10 Dem Lösungsmittel können in Einzelfällen zweckmäßigerweise auch Verlaufsmittel zugesetzt werden. Ein späterer Zusatz dieser Hilfsmittel kann sich so erübrigen.

Als Lösungsmittel genannt seien z.B. Alkohole oder Ketone mit 15 bis zu 8 Kohlenstoffatomen, wie Butanol, Isobutanol, Propanol, Ethanol, Methanol und Methylethylketon.

Die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomeren kann z. B. in bekannter Weise durch anionische oder vorzugsweise radi20 kalische Polymerisation vorzugsweise in Gegenwart von Initiatoren erfolgen. Als radikalbildende Initiatoren genannt seien z. B. Azobiscarbonsäureamide, Azobiscarbonsäurenitrile, Persäureester oder Peroxide. Die Menge des Initiators beträgt vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf 25 die Monomeren. Die Polymerisationstemperatur beträgt vorzugsweise 50 bis 150 °C, besonders bevorzugt 70 bis 130 °C. Gegebenenfalls können auch Regler, z. B. Mercaptoethanol, Tertiärdodecylmercaptan, Ethylhexylthioglycolat oder Diisopropylxanthogensulfid, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monome-30 ren, zugesetzt werden.

Die Herstellung des die erste Polymerdomäne bildenden Polymerisats kann einstufig oder mehrstufig erfolgen. Insbesondere kann z. B. zunächst ein Polymer mit einem hohen Säureanteil und in dessen Gegenwart dann ein Polymer mit einem geringeren Säureanteil hergestellt werden, wie es z. B. in EP-A-320865 beschrieben ist. Bei der vorliegenden Erfindung bringt die mehrstufige Herstellung in der Regel keine weitergehenden Vorteile, so daß die einstufige Herstellung bevorzugt ist. Bei der Polymerisation können die Monomeren vorgelegt oder, bevorzugt, kontinuierlich zudosiert werden.

Das die erste Polymerdomäne bildende Polymerisat wird als Dispersion oder vorzugsweise Lösung in dem organischen Lösungsmittel erhalten. Der Feststoffgehalt beträgt vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 85 Gew.-%.

In Gegenwart des die erste Polymerdomäne bildenden Polymerisats erfolgt dann die Emulsionspolymerisation zur Herstellung des mehrstufigen Emulsionspolymerisats. Die Emulsionspolymerisation kann in üblicher Weise z. B. bei Temperaturen von 30 bis 95 °C in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators durchgeführt werden. Geeignete Initiatoren sind z. B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat, tert-Butylhydroperoxid, wasserlösliche Azoverbindungen oder Redox-Initiator-Systeme. Bei Verwendung von Wasserstoffperoxid als Initiator werden vorzugsweise geringe Mengen an Schwerme-10 tallsalzen, wie Cu(II)- oder Fe(III)-salzen, mitverwendet.

Das die erste Polymerdomäne bildende Polymerisat kann dazu in Wasser oder einem sonstigen wässrigen Medium vorgelegt und/oder zusammen mit zu polymerisierenden Monomeren während der Emulsionspolymerisation dem Wasser zugesetzt werden. In einer bevorzugten Herstellungsweise wird der Lösung des Polymerisats Wasser zugesetzt und dann das seiner Herstellung verwendete organische Lösungsmittel überwiegend abdestilliert. Die so erhaltene wässrige Lösung oder Dispersion der ersten Polymerdomäne kommt bei der Herstellung der zweiten Polymerdomäne durch Emulsionspolymerisation zum Einsatz.

Soweit die erste Polymerdomäne Säuregruppen bzw. Anhydridgruppen umfasst, werden diese vor oder während der Überführung in die 25 wässrige Phase teilweise oder vorzugsweise ganz in Salzgruppen überführt, d. h. neutralisiert.

Geeignete Neutralisationsmittel sind zum einen Mineralbasen wie Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat sowie Ammoniak, zum anderen 30 organische Basen, wie Aminoalkohole, z. B. 2-Amino-2-me-thyl-1-propanol (AMP), Triethanolamin, Triisopropanolamin (TIPA), Monoethanolamin, Diethanolamin, Tri[(2-hydroxy)-1-propyl]amin, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) oder 2-Amino-2-hydroxyme-thyl-1,3-Propandiol sowie Diamine, wie zum Beispiel Lysin.

Bei der Emulsionspolymerisation werden in der Regel neben dem die erste Polymerdomäne bildenden Polymerisat keine weiteren Emulgatoren, Schutzkolloide oder sonstige Dispergierhilfsmittel benötigt; diese können jedoch zugesetzt werden.

40

In einer besonders bevorzugten Ausführung werden während und nach der Emulsionspolymerisation Hilfsmittel zugesetzt, die die Viskosität verringern. Dies sind bevorzugt ionische Verbindungen, insbesondere Salze, die sich von organischen Säuren oder Basen ableiten. Als Beispiele sind hier Lysinhydrochlorid und Natriumcitrat zu nennen.

11

Die erfindungsgemäßen wässrigen kosmetischen Zusammensezungen können in vielfältiger Form vorliegen, z.B. als kosmetische Emulsionen, Lotionen, Körperlotionen, Handlotionen, Salben, Cremes, Gelen, Make-ups, Antifaltencremes, -lotionen und -salben,

- 5 Solubilisate, Öle, Badeöle, Shampoos, Seifen, Flüssigseifen, Waschcremes, Waschgele, Duschgele, Reinigungspräparate, Reinigungsmilch, Hautschutzformulierungen, Handschutzcremes und -salben, Arbeitsschutzcremes und -salben, Sticks, Lippenstifte, Deostifte, Deodorantien, Wimperntuschen, Lidschatten, Nagellacken,
- 10 wässrigen Nagellacken, Sonnenschutzformulierungen, UV-Schutzformulierungen, Sonnenschutzcremes, Sonnenschutzgele, After sun-Präparate, Rasierschäume, Rasiercremes und -lotionen, Aftershave-Präparate, Hygieneformulierungen und -spülungen, Mundwasser, Zahnpasten, sowie medizinischen Hautpräparaten. Bevorzugte Aus-
- 15 führungsformen der erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzung betreffen Haarkosmetische Formulierungen, Haarpflegemittel und Haarfestiger, insbesondere Haarsprays, Festigerlotionen, Festigercreme, Schaumfestiger, Haarmousse, Haargel, Mittel zur Behandlung von Schuppen und Haarausfall sowie Haarwuchsmittel.
- 20 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzung ist ein Nagellack auf Wasserbasis.

Die erfindungsgemäße wässrige kosmetische Zusammensetzung enthält vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% flüchtige organische Substan25 zen. Unter "flüchtige organische Substanzen" werden solche mit einem Siedepunkt von unter 300 °C verstanden. Derartige Substanzen können beispielsweise als Verlaufsmittel dienen.

Das eingangs definierte Emulsionspolymerisat kann in der wässri30 gen kosmetischen Zusammensetzung als alleiniges Polymer oder im
Gemisch mit anderen Polymeren vorliegen. Durch Abmischung mit anderen Polymeren kann vor allem die Löslichkeit oder Redispergierbarkeit in Wasser oder wässrigen Medien gesteuert werden. Insbesondere bei Anwendungen, die eine Wasserlöslichkeit oder Redis-

- 35 pergierbarkeit in Wasser erfordern, wie z.B. in haarkosmetischen Formulierungen, wie Haarfestigerformulierungen, kann das erfindungsgemäße Emulsionspolymerisat mit einem wasserlöslichen oder in Wasser redispergierbaren Polymer abgemischt werden. Beispiele für geeignete wasserlösliche Polymere sind ionische Polyamide,
- 40 Polyurethane und Polyester sowie Homo- und Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren. Als Kosmetikinhaltsstoffe sind diese zum Beispiel unter den Handelsnamen Amerhold, Ultrahold, Ultrahold Strong, Luviflex VBM, Luvimer, Luviskol, Luviskol Plus, Luviset P.U.R., Acronal, Acudyne, Stepanhold, Lovocryl, Versatyl,
- 45 Amphomer oder Eastman AQ bekannt. Einige dieser Polymere werden

12

erst mit Hilfe geeigneter Neutralisationsmittel wasserlöslich oder -redispergierbar.

Das wasserlösliche Polymer kann in einer beliebigen Menge, z. B. 5 bis zu 95 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Polymere, eingesetzt werden. Überraschenderweise wird selbst bei geringen Mengen an wasserlöslichem Polymer im Gemisch mit dem eingangs definierten Emulsionspolymerisat ein in Wasser redispergierbares Gemisch er-

10

Die erfindungsgemäßen wässrigen kosmetischen Zusammensetzungen können weitere Bestandteile enthalten, z.B. Farbmittel, wie Pigmente oder Farbstoffe, Tenside, Dispergiermittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Haarkonditionierungsmittel, Feuchthaltemittel,

15 Verlaufsmittel, Konservierungsmittel, Schaumverhütungsmittel, chelatisierende Mittel, Puffer und UV-Absorptionsmittel. Die Auswahl geeigneter derartiger Bestandteile für den jeweiligen Anwendungszweck liegt im Rahmen des fachmännischen Könnens auf kosmetischem Gebiet.

20

Verwendete Pigmente oder Farbstoffe sollen verhältnismäßig lichtecht und nicht auslaufend sein. Perglanzvermittelnde Substanzen, wie Glimmer (Mica), Guanin, Wismutoxychlorid oder Titandioxid auf Glimmer können gleichfalls verwendet werden. Viele Beispiele für

- 25 geeignete Pigmente und Farbstoffe finden sich bei Madison G. de-Navarre, The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Bd. 4, S. 996-998 (2. Aufl.). Weitere geeignete Farbmittel sind in den DE-4240743A, DE-19538700A, DE-19614637A, DE-19640619A, DE-19705960A, DE-19705962A, DE-19715995A, DE-19802234A,
- 30 EP-0686674A, US-4009136, US-4487855, US-4612343 und US-5131916 beschrieben.

Tenside bzw. Dispergiermittel oder Netzmittel werden häufig als oberflächenaktive Mittel in Nagelüberzugszubereitungen verwendet, 35 um die gleichmäßige Verteilung des Pigments zu unterstützen. Anorganische Pigmente sind in der Regel hydrophil und lassen sich in einem wässrigen Emulsionssystem leicht dispergieren. Organische Pigmente sind in der Regel hydrophob und machen bisweilen ein Dispergier- oder Netzmittel erforderlich, das die Oberflä-40 chenspannung vermindert und gleichmäßige Verteilung ermöglicht. Eine Aufzählung geeigneter oberflächenaktiver Mittel findet sich in Encyclopedia of Chemical Technology, Surfactants, Bd. 19, S. 584 (1969), und die jeweils zu treffende Wahl liegt innerhalb des Fachwissens und -könnens. Besonders geeignete Tenside sind 45 alkoxylierte Silikone, die während oder nach Herstellung des Emulsionspolymerisats zugesetzt werden können.

13

Verdickungsmittel dienen zur Verhütung einer Abtrennung und eines Absetzens. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Naturgummen, wie Guar, Gummiarabicum, Cellulose und Cellulosederivate, Silicate, wie V-gum(R), Tone, wie Stearalkoniumhectorit, und synthetische Polymerisate, wie Acrylate, z. B. Carbopol(R) und Acrysols(R).

Geeignete Haarkonditionierungsmittel sind unter der CTFA-Bezeichnung "Polyquaternium" bekannt.

10

Als Feuchthaltemittel sind z. B. Mono- und Polyglycole, Mono- und Polyglycerine, Zuckeralkohole, Alkylenoxide und Polyalkylenoxide, insbesondere Ethylen- und Propylenoxide (EO und PO), Saccharide, Glucoside, Aminosäuren, Harnstoff und Addukte von EO bzw. PO an die genannten Verbindungen geeignet. Die Feuchthaltemittel übertragen Feuchtigkeit auf die Haut und werden im Allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezo-

20 Verlaufsmittel können zur Erniedrigung der Temperatur, bei welcher sich der Film ausbilden kann, zugesetzt werden. Die Verlaufsmittel erfüllen somit nur während der Filmbildung einen Zweck. Es handelt sich dabei in der Regel um organische Substanzen mit einem Siedepunkt zwischen 30 und 300 °C.

gen auf die kosmetische Zusammensetzung verwendet.

25

Zu einer Gruppe von geeigneten Verlaufsmitteln gehören die Glykolether, wie Ethylenglykolaminobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonomethylether und Dipropylenglykolmonomethylether. Weitere geeignete Verlaufsmittel sind Ethylenglykolbutyletheracetat, Propylenglykolbutylether, Ethyl-3-ethoxypropionat, 1-Methoxy-2-propylacetat, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Propylenglykol-1-monomethylether, Essigsäureethylester und Toluol. Handelsnamen von Verlaufsmitteln, die auf diesen Stoffen beruhen sind Dowanol PnB, Eastman EEPS und Solvenon PM.

Zur Verhinderung von Bakterien- und Pilzwachstum während der Lagerung der Nagelüberzugszubereitungen werden häufig Konservierungsmittel verwendet. Hierfür kommen allgemein verwendete Konservierungsmittel, z. B. niedrige Alkylester von p-Hydroxybenzoesäure, wie Methyl-p-hydroxybenzoat, Ethyl-p-hydroxybenzoat, Butyl-p-hydroxybenzoat und Hexyl-p-hydroxybenzoat, 5-Chlor-2-methyl-3-(2H)-isothiazolon, 2-Methyl-3-(2H)-isothiazolon, organische Salze, wie Kaliumsorbat, anorganische Salze, wie Quecksilbersalze, und Formaldehyd und Formaldehyd freisetzende Verbindungen in Betracht.

Zur Verhütung des Schäumens und der Blasenbildung während der Herstellung und Anwendung auf die Nägel können geeignete Schaumverhütungsmittel verwendet werden. Beispiele für geeignete Schaumverhütungsmittel sind Organopolysiloxane und substituierte 5 Organopolysiloxane, wie Methylsilicon und Diethylsilicon, Siliciumdioxid, Gemische aus Silicium und Siliciumdioxid, und aus Organopolysiloxanen und Siliciumdioxid und Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Kondensate.

- 10 Chelatisierende Mittel entfernen Schwermetallionen, die die Stabilität von Nagellacken beeinträchtigen können. Geeignete chelatisierende Mittel sind Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und ihr Mono- und Tetranatriumsalz und Tetranatriumpyrophosphat.
- 15 Die Nagellackformulierung wird, wenn erforderlich, gepuffert, damit der pH-Wert zwischen vorzugsweise 6 und 10 liegt.

UV-Absorptionsmittel dienen zur Verhütung schädlicher Einwirkung von UV-Strahlen auf das Polymerisat, eines Verblassens des Pig20 ments oder Farbstoffs und des Sprödewerdens des Nagelüberzugfilms. Eine Aufzählung geeigneter UV-Absorptionsmittel findet sich in Encyclopedia of Chemical Technology, UV Absorbers,
Bd. 21, S. 115-122 (1969).

25 Das Emulsionspolymerisat ist in der kosmetischen Zusammensetzung vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-% enthalten, gerechnet als Festharz, bezogen auf das Gesamtgewicht der kosmetischen Zusammensetzung. Wenn die verwendete Menge kleiner als 30 0,5 % ist, kann der erfindungsgemäße Effekt nicht erhalten werden.

Die Dispersion des Emulsionspolymerisats enthält wenig Koagulat und weist feine disperse Teilchen auf.

35

Die wässrigen kosmetischen Zusammensetzungen, insbesondere Nagellackzusammensetzungen, sind nach dem Verfilmen nicht mehr in Wasser-Ethanol-Mischungen (EtOH: 0 bis 50 Gew.-%) löslich, besitzen gute Filmbildeeigenschaften, einen guten Glanz und insbesondere 40 eine gute Haftung auf Keratin-enthaltenden Substraten, z.B. Fingernägeln.

Eine erfindungsgemäße Nagellackformulierung enthält üblicherweise einen oder mehrere Inhaltsstoffe, die dem Fachmann unter dem folgenden CTFA-Bezeichnungen geläufig sind:

Acetyl Tributyl Citrate, Acetyl Triethyl Citrate, Acrylates Copolymer, Alcohol, Alcohol Denat., Aluminum Powder, Amyl Acetate, Apricot (Prunus Armeniaca) Kernel Oil, Benzophenone-1, Benzophenone-3, Bismuth Oxychloride, Butyl Acetate, n-Butyl

- 5 Alcohol, Calcium Pantothenate, Camphor, Carmine, Cellulose Acetate Butyrate, Citric Acid, D&C Red No. 6, D&C Red No. 6 Barium Lake, D&C Red No. 7, D&C Red No. 7 Calcium Lake, D&C Red No. 17, D&C Red No. 30, D&C Red No. 30 Lake, D&C Red No. 33, D&C Red No. 34, D&C Red No. 34 Calcium Lake, D&C Violet No. 2, D&C
- 10 Yellow No. 5 Aluminum Lake, D&C Yellow No. 5 Zirconium Lake, Diacetone Alcohol, Dibutyl Phthalate, Diglycerin, Diisobutyl Adipate, Dimethicone, Dimethiconol, Dimethicone Copolyol und seine Derivate, Amodimethicone und seine Derivate, Dioleyl Tocopheryl Methylsilanol, Drometrizole, Ethyl Acetate,
- 15 Etocrylene, FD&C Blue No. 1, FD&C Blue No. 1 Aluminum Lake, FD&C Yellow No. 5, FD&C Yellow No. 5 Aluminum Lake, Ferric Ammonium Ferrocyanide, Ferric Ferrocyanide, Formaldehyde, Gelatin, Glycerin, Guanine, Heptane, Hydrolyzed Keratin, Iron Oxides, Isobutyl Acetate, Isopropyl Alcohol, Isostearoyl Hydrolyzed
- 20 Collagen, Malic Acid, Methoxyisopropanol, Methylparaben, Mica, Nitrocellulose, Panthenol, Phosphoric Acid, Phthalic Anhydride/Glycerin/Glycidyl Decanoate Copolymer, Phthalic Anhydride/Trimellitic Anhydride/Glycols Copolymer, Polyvinyl Alcohol, Polyvinyl Butyral, PPG-8 Polyglyceryl-2 Ether, Propyl
- 25 Acetate, Propylene Glycol, Propylparaben, SD Alcohol 40, SD Alcohol 40-B, Silica, Silver, Stearalkonium Bentonite, Stearalkonium Hectorite, Stearyl Glycyrrhetinate, Styrene/Acrylates/Acrylonitrile Copolymer, Styrene/Acrylates Copolymer, Sucrose Acetate Isobutyrate, Sucrose Benzoate, Tin
- 30 Oxide, Titanium Dioxide, Tocopheryl Acetate, Tocopheryl Linoleate, Toluene, Tosylamide/Epoxy Resin, Tosylamide/Formaldehyde Resin, Water, Zinc Myristate.

Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele näher veran-35 schaulicht. In den Beispielen sind alle Prozentangaben gewichtsbezogen.

Beispiele

40 Beispiele 1A, 1B, 1C, 1D; Vergleichsbeispiel 1V:

Herstellung des die erste Polymerdomäne bildenden Polymerisats durch Lösungspolymerisation

45 In einem Glaskolben, der mit Rückflusskühler, Ankerrührer, Tropftrichtern und thermostatisiertem Ölbad ausgestattet ist, wird die nachstehend angegebene Vorlage in einer Stickstoffatmosphäre un-

ter Rühren auf 85 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wird der nachstehend angegebene Zulauf 2 gestartet und innerhalb von 5 Stunden zudosiert. 15 min nach Start von Zulauf 2 wird der nachstehend angegebene Zulauf 1 gestartet und innerhalb von 3,5 Stunden zudosiert. Dann wird die Polymerlösung auf 80 °C abgekühlt und mit Zulauf 3 innerhalb 30 min neutralisiert. Anschließend wird 30 min weitergerührt. Dann wird die Polymerlösung durch Einrühren von Zulauf 4 innerhalb von 1 Stunde dispergiert. Dann wird bei einer Kolbeninnentemperatur von bis zu 100 °C ein Destillat 10 entfernt. Die Zusammensetzungen und Kenndaten sind in Tabelle 1 angegeben.

17

Tabelle 1

	Tabelle I					
5		Ver- gleichs- beispiel 1V	Beispiel 1A	Beispiel 1B	Beispiel 1C	Beispiel 1D
	Vorlage:					
	n-Propanol	136,0 g	136,0 g	136,0 g	136,0 g	
	i-Propanol		<u></u>			136,0 g
10	Anteil von Zu- lauf l	144,0 g	200,0 g	144,0 g	144,0 g	144,0 g
	Zulauf 1:					
	Acrylsäure	160,0 g	80,0 g	80,0 g	√ 80,0 g	80,0 g
15	Styrol	160,0 g			(80,0 g	
	n-Butylmeth- acrylat	480,0 g		:	-	
	n-Butyl-acrylat		120,0 g	120,0 g	120,0 g	120,0 g
	Laurylacrylat		160,0 g	160,0 g	\160,0 g	160,0 g
20	Methylmeth- acrylat		440,0 g	440,0 g	[360,0 g	440,0 g
	Zulauf 2:					
	n-Propanol	240,0 g	240,0 g	240,0 g	240,0 g	240,0 g
25	tertButylper- pivalat (75%ig)	21,3 g	21,3 g	21,3 g	21,3 g	21,3 g
	Zulauf 3:					
	wässr. NH ₃ -Lö- sung (25 Gew% NH ₃)	151,3 g	75,6 g	75,6 g	75,6 g	75,6 g
30	Zulauf 4:				<u> </u>	
	Wasser	1200,0 g	1200,0 g	1200,0 g	1200,0 g	1200,0 g
	Destillat	800,0 g	800,0 g	800,0 g	800,0 g	800,0 g
	Feststoffgehalt	31,2 %	26,5 %	25,0 %	24,4 %	24,9 %
35	K-Wert (3 g Feststoff in 100 ml Aceton)	34,3	42,1	40,7	36,8	34,2

Der K-Wert (auch Fikentscher-Konstante) wird aus der Lösungsviskosität von Polymeren errechnet und ist in der Fachliteratur er-40 läutert, beispielsweise bei H.-G. Elias, Makromoleküle, Bd. 1, Hüthig & Wepf, Heidelberg 1990, S. 98 f.

18

Beispiele 2A, 2B, 2C; Vergleichsbeispiel 2:

Herstellung des mehrstufigen Polymerisates durch Emulsionspolymerisation eines Monomerengemisches in Gegenwart des die erste Po-5 lymerdomäne bildenden Polymerisats

Die Vorlage wird unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 85 °C aufgeheizt. Dabei wird Zulauf 1 in 10 Minuten zudosiert. Nachdem 85 °C erreicht sind, werden 20 % von Zulauf 3 zugegeben.

10 Anschließend wird Zulauf 2 in 2 Stunden und der Rest von Zulauf 3 in 2,5 Stunden zudosiert. Anschließend wird 1 Stunde lang bei 85 °C weitergerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Zusammensetzungen und Kenndaten sind in Tabelle 2 angegeben.

15

20

25

30

35

40

2E p δ aus Bei-spiel 1D Beispiel 0,016 ס ρ þ ρ δ δ 1,60 38,0 1285,0 0,09 280,0 133,4 140,0 Beispiel 2D ρ Б 0,016 36,0 g aus Beispiel 1D 38,0 g ρ ρ 1,60 1285,0 204,0 133,4 ۵ 240 22 Beispiel 0,020 spiel 1C 535,0 g aus Bei-450,0 g ₽ ש 1639,3 150,0 83,3 Beispiel 2B aus Bei-spiel 1B ρ 0,015 g ۵ מ 22,5 g φ 1200,0 430,0 240,0 187,5 62,5 2A ρ Beispiel 1207,5 g 520,0 g 0,016 aus Beispiel 1A ס ρ ה 120,0 360,0 2'99 Vergleichs-beispiel 2V aus Vergl.-beisp. 1V 0,010 φ 400,0 g 150,0 g ρ ۵ 160,3 300,0 41,6 wässrige Lösung von Poly-merisat aus Tabelle 1 L-Lysinhydrochlorid Wasserstoffperoxid, 12 Gew.-% in Wasser n-Butylmethacrylat tert.-Butylacrylat n-Butylacrylat CuSO4 · 5 H20 Zulauf 2: Zulauf 3: Vorlage: Zulauf Wasser Styrol Menge

Tabelle 2:

st inems			165,0 g		6,40 g	6,40 g
			Wasser nach		L-Lysinhy-	L-Lysinhy-
			1 h von Zu-		drochlorid	drochlorid
			lauf 2		in 53,6 g	in 53,6 g
					Wasser pa-	Wasser pa-
-					rallel zu	rallel zu
					Zulauf 2	Zulauf 2
					zudosiert	zudosiert
Zulauf 5:			192,0 g		80,0 g Si-	80,0 g Si-
			Wasser nach		likontensid	likontensid
			2 h von Zu-		(CAS-Nr.	(CAS-Nr.
			lauf 2		_	71965-38-3)
			_		in 120,0 g	in 120,0 g
					äh-	Wasser wäh-
						rend der
					Abkühlphase	Abkühlphase
					bei 50°C	pei 50°C
					zndedepen	zugegeben
v , 1	48,78	35,2%	30,3%	35,2 %	40,4 8	40,4 5
MFT / oC	40	44	44	43	27	27
Tg / ∘C	40	54	57	55	19 und 54	55
Maximum der Teilchengrö-	412,7	84,9	116	744	43,2	85,0
WIT / GIRTON TO TO TO TO						
Arithmetisches Zahlenmit- tel der Teilchengrößen-	305,7	114,6	128,3	369	87,0	94,0
verteilung / nm						

-60 °C auf 120 °C wird die Glasübergangstemperatur gemessen. Alle Heiz- und Kühlvorgänge werden mit Zur Messung der Glasübergangstemperatur $extstyle{T}_g$ wird die Probe von Raumtemperatur auf 120 $^{\circ}$ C aufgeheizt, daran anschließend auf -60 °C abgekühlt und dann wieder auf 120 °C aufgeheizt. Beim Aufheizen von einer Rate von 20 °C/min ausgeführt. Die Teilchengrößenverteilung wurde mit einem Photonenkorrelationsspektroskop bestimmt, Modell Autosizer 2c der Firma Malvern Instruments. Mit diesem Gerät wird eine Auftragung des Gesamtvolumens aller Teilchen einer Klasse gegen den Teilchendurchmesser erhalten; das ist die Teilchengrößenverteilung. Beispiel 3:

Probandentest der Nagellackformulierungen

5

Die Polymerisate aus den oben genannten Beispielen werden mit Additiven versetzt, so dass Nagellacke mit folgender Zusammensetzung entstehen:

- - 0,57% Methoxypropylacetat (2 % bezogen auf Emulsionspolymerisat)
- 2,43% Pigmentformulierung basierend auf Pigment Red 63-1 (CAS-Nr. 6417-83-0), enthaltend 50 % Glycerin und 50 % Pigment
 - 2,83% Propylenglykolbutylether ("Dowanol PnB") (10 %, bezogen auf Emulsionspolymerisat)
 - 65,92% Wasser
- 20 Diese Nagellacke werden mit einem Pinsel auf den Fingernagel eines Probanden aufgetragen. Außerdem werden zwei käufliche Nagellacke einer Prüfung unterzogen. Nachdem der Nagellack aufgetragen ist, wird nach 10 Minuten, nach 3 Stunden und nach 14 Stunden der getrocknete Nagellack einer visuellen und sensorischen Prüfung
- 25 unterzogen. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

30

35

Bsp.

‡

+ + ‡ ‡ +

+

+

Ввр. 2Е

Bsp. 2D Bsp. ‡ ‡ ‡ ‡ + + Bsp. 2C Bsp. 30 ‡ ‡ ‡ ‡ + Bsp. Bsp. 2B + ‡ ‡ + + + + Bsp. Bsp. 2A ‡ ‡ ++ + + + + + + aus DE 19727504 Vergl.-beisp. Bsp. 4 ‡ 29 + + + ι + ı + + Vergl.-Vergl.bsp. 5V bвр. 2V ‡ + ŀ + 1 + + L'OREAL ZAPPING)2 Vergl.beisp. ‡ ‡ + + 1 1 + KAO AUBE PK 44)1 Vergl.beisp. ‡ + + ı + + + + Löslichkeit in Wasser-Aceton Glanzes und der Klebfreiheit zeitliche Beständigkeit des Haftung auf dem Fingernagel rasches Trocknen bei Raum-(Aceton-Gehalt 70 Gew.-%) Unlöslichkeit in Wasser-Ethanol (Ethanol-Gehalt
50 Gew.-%) gleichmäßige Verfilmung Polymerisat stammt aus: käuflicher Nagellack Beispiel Nummer Klebfreiheit temperatur Härte Glanz

Tabelle 3: Probandentest der Nagellackformulierungen

++ übertrifft die Anforderungen
+ erfüllt die Anforderungen
- erfüllt die Anforderungen nicht
1 käuflicher Nagellack auf Wasserbasis, acrylathaltiges
Bindemittel
2 käuflicher Nagellack auf Wasserbasis, polyurethanhaltiges
Bindemittel

Beispiele 4 bis 17:

Formulierungen

5

Mit den folgenden Formulierungen werden kosmetische Präparate erhalten, die den Anforderungen für die jeweilige Anwendung in besonderem Maß entsprechen.

10 Beispiel 4, Haarspray

	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	3 g
	Wasser	ad 100 g
	Mirapol 550 (CAS-Nr. 26590-05-6)	3 g
15	Propylenglykol	2 g
	Alkamuls EL 719 (Wz. der Fa. Rhodia,	,
	CAS-Nr. 61791-12-6)	2 g
	Gluadin AGP (Wz. der Fa. Henkel, Hydrolysiertes	- 3
	Weizenprotein, CAS-Nr. 70084-87-6)	2 g
20	Mirasil DMCO (Wz. der Firma Rhodia,	- 3
	CAS-Nr. 64365-23-7)	0.5 g
	Konservierungsstoff	q. s.
	Parfümöl	q. s.
	Farbstoff	q. s.
25		4
	Beispiel 5, Sonnenschutzgel	
		•
	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	1.2 g)1
	Wasser	ad 80.4 g
30	Carbopol 980 (Wz. der Fa. B. F. Goodrich,	,
	CTFA-Name Carbomer)	1.2 g
	Ethanol, 98%, denatured	4.0 g
	Uvinul MS 40 (BASF)	3.0 g
	2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol	4.0 g
35	Trilon B flüssig (Wz. der Fa. BASF,	.
	Tetranatrium-EDTA-Lösung)	0.3 g
	Aloe Vera Gel Konzentrat, 10:1	0.5 g
	D-Panthenol	0.5 g
	Parfümöl	0.2 g
40	Bisabolol	0.1 g
	Cremophor A 25 (Wz. der Fa. BASF,	v., y
	CTFA-Bezeichnung Ceteareth-25)	1.2 g
	1 Mengenangabe bezogen auf Festharz	J

Beispiel 6, Sonnenschutz-Spray

	Beispiel 6, Sonnenschutz-Spray	
	Cyclomethicone DC 345 (Wz. der Fa. Dow Corning,	
	cyclisches Oligodimethylsiloxan)	55 (0
5	Polysynlane (Wz. der Fa. Polyesther,	55.60
_	CAS-Nr. 61693-08-1)	0 00
	Polymerdispersion aus Beispiel 2B,	8.00 g
	spühgetrocknet, 50% in abs. Ethanol disper-	
	giert	_
in	Sonnenblumenöl	3 g
10	Vitamin E Acetat	3.50 g
	-	0.25 g
	Tenox 6 (Wz. der Fa. Eastman Chemical,	
	Mischung aus Maisöl, Glyceryloleat, Propylengl	
1=	Phenolderivaten, Propylgallat, Zitronensäure)	-
15	Duftstoff	0.50 g
	Diisopropyladipat	5.00 g
	Octylmethoxycinnamat	7.50 g
	Oxybenzone (CAS-Nr. 131-57-7)	4.00 g
	Octylsalicylate	5.00 g
20	Ethoxydiglykol (CAS-Nr. 111-90-0)	7.50 g
	Paradal 7 Act and a second	
	Beispiel 7, After-Sun Feuchtigkeits-Spray	
	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	1.00 g)1
		1.00 g /-
25	Deionized water	ad 84.60 g
25		ad 84.60 g
25	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur	ng
25		ng 2.00 g
25	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate)	ng 2.00 g 0.50 g
	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol	ng 2.00 g 0.50 g 5.00 g
	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Bez	ng 2.00 g 0.50 g 5.00 g zeich-
	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Bez nung Dimethicone Copolyol Acetate)	ng 2.00 g 0.50 g 5.00 g
	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Bez nung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto,	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g
	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Bez nung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto, Mischung aus Natriumlactat, Pyrrolidoncarbonsän	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g
	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Bez nung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto,	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g
30	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Bez nung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto, Mischung aus Natriumlactat, Pyrrolidoncarbonsät Natriumsalz, Sorbitol, Hydrolysiertes Kollagen Prolin)	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g
30	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Beznung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto, Mischung aus Natriumlactat, Pyrrolidoncarbonsän Natriumsalz, Sorbitol, Hydrolysiertes Kollagen Prolin)	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g
30	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Beznung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto, Mischung aus Natriumlactat, Pyrrolidoncarbonsän Natriumsalz, Sorbitol, Hydrolysiertes Kollagen Prolin) Dimethyloldimethylhydantoin (CAS-Nr.6440-58-0)	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g are- , 2.00 g
30	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Beznung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto, Mischung aus Natriumlactat, Pyrrolidoncarbonsän Natriumsalz, Sorbitol, Hydrolysiertes Kollagen Prolin) Dimethyloldimethylhydantoin (CAS-Nr.6440-58-0) Cremophor RH 40 (Wz. der Fa. BASF,	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g are- , 2.00 g 0.50 g
30 35	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Beznung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto, Mischung aus Natriumlactat, Pyrrolidoncarbonsän Natriumsalz, Sorbitol, Hydrolysiertes Kollagen, Prolin) Dimethyloldimethylhydantoin (CAS-Nr.6440-58-0) Cremophor RH 40 (Wz. der Fa. BASF, CAS-Nr. 61788-85-0)	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g are- , 2.00 g
30 35	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Beznung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto, Mischung aus Natriumlactat, Pyrrolidoncarbonsän Natriumsalz, Sorbitol, Hydrolysiertes Kollagen Prolin) Dimethyloldimethylhydantoin (CAS-Nr.6440-58-0) Cremophor RH 40 (Wz. der Fa. BASF, CAS-Nr. 61788-85-0) Duftstoff 1 Mengenangabe bezogen auf Festharz	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g are- , 2.00 g 0.50 g
30 35	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Bezenung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto, Mischung aus Natriumlactat, Pyrrolidoncarbonsän Natriumsalz, Sorbitol, Hydrolysiertes Kollagen, Prolin) Dimethyloldimethylhydantoin (CAS-Nr.6440-58-0) Cremophor RH 40 (Wz. der Fa. BASF, CAS-Nr. 61788-85-0) Duftstoff	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g are- , 2.00 g 0.50 g
30 35	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Bezenung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto, Mischung aus Natriumlactat, Pyrrolidoncarbonsän Natriumsalz, Sorbitol, Hydrolysiertes Kollagen Prolin) Dimethyloldimethylhydantoin (CAS-Nr.6440-58-0) Cremophor RH 40 (Wz. der Fa. BASF, CAS-Nr. 61788-85-0) Duftstoff 1 Mengenangabe bezogen auf Festharz Beispiel 8, Lippenstift	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g are- , 2.00 g 0.50 g
30 35	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Bezeichnur nung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto, Mischung aus Natriumlactat, Pyrrolidoncarbonsän Natriumsalz, Sorbitol, Hydrolysiertes Kollagen Prolin) Dimethyloldimethylhydantoin (CAS-Nr.6440-58-0) Cremophor RH 40 (Wz. der Fa. BASF, CAS-Nr. 61788-85-0) Duftstoff Mengenangabe bezogen auf Festharz Beispiel 8, Lippenstift Candelilla (Euphorbia cerifera) Wachs	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g 1re- 2.00 g 0.50 g 0.10 g
30 35	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Beznung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto, Mischung aus Natriumlactat, Pyrrolidoncarbonsän Natriumsalz, Sorbitol, Hydrolysiertes Kollagen Prolin) Dimethyloldimethylhydantoin (CAS-Nr.6440-58-0) Cremophor RH 40 (Wz. der Fa. BASF, CAS-Nr. 61788-85-0) Duftstoff 1 Mengenangabe bezogen auf Festharz Beispiel 8, Lippenstift Candelilla (Euphorbia cerifera) Wachs (CAS-Nr. 8006-44-8)	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g 1re- , 2.00 g 0.50 g 0.10 g
30 35	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnur Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate) D-panthenol Propylene glycol Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Bezeichnur nung Dimethicone Copolyol Acetate) Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto, Mischung aus Natriumlactat, Pyrrolidoncarbonsän Natriumsalz, Sorbitol, Hydrolysiertes Kollagen Prolin) Dimethyloldimethylhydantoin (CAS-Nr.6440-58-0) Cremophor RH 40 (Wz. der Fa. BASF, CAS-Nr. 61788-85-0) Duftstoff Mengenangabe bezogen auf Festharz Beispiel 8, Lippenstift Candelilla (Euphorbia cerifera) Wachs	2.00 g 0.50 g 5.00 g seich- 0.50 g 1re- 2.00 g 0.50 g 0.10 g

	WO 01/13863	PCT/EP00/08094
	27	
	Polymer aus Beispiel 2B	1.00 g
	Microcrystalline Wax SP 96 (Wz. der Fa. Strahl &	
	Pitsch, CAS-Nr. 63231-60-7)	7.00 g
	Abil Wax 2440 (Wz. der Fa. Goldschmidt,	•
5	CTFA-Name Behenoxy Dimethicone)	3.40 g
	Isopropyllanolat	3.40 g
	Lanolin	5.75 g
	Isostearylbehenat	2.30 g
	Cetiol LC (Wz. der Fa. Henkel, CTFA-Name	
10		12.45 g
	Limnanthes alba-Samen Öl	15.4 g
	Myristylmyristat	7.60 g
	PPG-2 Myristyletherpropionat (CAS-Nr. 74775-06-7)	9.55 g
1-	Micapoly UV Shadow (Wz. der Fa. Centerchem,	
15	Mischung aus Mica, Titandioxid, Cyclomethicone	
	Dimethiconol, Isododecane, Ethylen-Vinylacetat	
	Copolymer, Eisenoxid) Lanolin	3.00 g
	Perfluorodecalin (CAS-Nr. 306-94-5)	4.00 g
20	Pigmente	3.00 g
20	righence	q.s.
	Beispiel 9, Hair Pomade	
	Petrolatum (CAS-Nr. 8009-03-8)	66.2 g
25	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	0.8 g
	Schercemol DID (Wz. der Fa. Scher Chemicals,	0.0 g
	Diisopropyldilinoleate)	20.0 g
	Schercemol BE (Wz. der Fa. Scher Chemicals,	,
	Erucasäurebehenylester, CAS-Nr. 18312-32-8)	9.0 g
30	Cetylalkohol	4.2 g
	Propylparaben	0.1 g
	Parfümöl	0.5 g
	Farbstoffe	q.s.
35	Beispiel 10, Haar Mascara	
	zusammengesetzt aus den Komponenten A, B, C, D	
	Komponente A	
40		
	Crodafos CES (Wz. der Fa. Croda, Mischung aus Cetea	
	alkohol, Dicetylphosphat, Ceteth-10 phosphat)	4.00 g
	Volpo S-2 (Wz. der Fa. Croda, CTFA-Bezeichnung	
	Steareth-2)	0.50 g
45	Volpo S-10 (Wz. der Fa. Croda, CTFA-Bezeichnung	
	Steareth-10)	1.00 g
	Bienenwachs	6.50 g

WO 01/13863	
20	PCT/EP00/08094
Carnaubawachs	
Polychol 5 (Wz. der Fa. Croda,	1.25 g
CTFA-Bezeichnung Laneth-5) Stearylalkohol	0.50 g
5	1.00 g
Komponente B	
Polymerdispersion aus Beispiel 2B	2
Wasser	3.00 g)1
10 Polyvinylpyrrolidon K-30	ad 57.81 g
Natrolsol 250 HHR (Wz. der Fa. Agualon.	1.00 g
Hydroxethylcellulose)	0.10 g
Kaliumhydroxid	0.10 g
Na ₂ EDTA	0.19 g
15 Colorona Bordeaux (Wz. der Fa. Rona / E. Merck,	0.10 g
mischung aus Mica und Eisenoxiden)	12.00 g
Propylenglykol	6.00 g
Komponente C	
Hydrotriticum PVP (Wz. der Fa. Croda, Copolymer a	
PVP und hydrolysiertem Weizenprotein)	
Kaliumhydroxid	4.00 g
	0.05 g
25 Komponente D	
Germaben II (Wz. der Fa. Sutton, Mischung aus	
Propylenglykol, Diazolidinylharnstoff, Methyl.	_
ndinstoil, Methylparaben und Propylparabon)	1.00 q
30 1 bezogen auf Festharz	
Beispiel 11, wässriger Haarspray	
Ultrahold Strong (Wz. der Fa. BASF, Copolymer aus	
35 Ethylacrylat, N-tertButylacrylamid)	
Luvimer 100 P (Wz. der Fa. BASF, Copolymer aus Eth	4 g)1
tertButylacrylat und Methacrylsäure)	
Polymerdispersion aus Beispiel 2B	0.5 g
2-Amino-2-methyl-1-propanol	3.5 g)1
40 Wasser	ad pH 9 ad 100 g
Parfümöl	-
¹ Mengenangabe bezogen auf Festharz	q. s.
Beispiel 12, Vorwiegend Alkoholischer Haarspray 45	
Luvimer 100 P (Wz. der Fa. BASF, Copolymer aus Ethy	lacrylat.
tertButylacrylat und Methacrylsäure)	3 g

	29	
	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	1 g
	2-Amino-2-methyl-1-propanol	0.7 g
	Ethanol	ad 50 g
	Propan/Butan	ad 100 g
5	Parfümöl	q. s.
		4. 0.
	Beispiel 13, Haarspray (Polymerkombination)	
	<u> </u>	
	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	1 g
10	Luviskol VA 37 (Wz. der Fa. BASF, Copolymer aus	- 9
	Vinylpyrrolidon und Vinylacetat)	8 g
	Wasser	5.5 g
	Ethanol	-
	Dimethylether	ad 37.5 g
15	Parfümöl	ad 100 g
	* 41	q. s.
	Beispiel 14, Pflegeschaum	
	berspiel 14, Filegeschaum	
	Polymordianorgian and Polymord an	
20	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	1.5 g)1
20	Luviflex Soft (Wz. der Fa. BASF, Copolymer aus	_
	Methacrylsäure und Ethylacrylat)	4 g
	2-Amino-2-methyl-1-propanol	2.0 g
	Cremophor A 25 (Wz. der Fa. BASF,	
~=	CTFA-Bezeichnung Ceteareth-25)	0.2 g
25	Luviquat Mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnun	g
٠	Hydroxyethyl Cetyldimonium Phosphate)	0.5 g
	Parfümöl	q. s.
	Konservierungsmittel	q. s.
	Wasser	ad 90 g
30	Propan/Butan	ad 100 g
	1 Mengenangabe bezogen auf Festharz	
	Beispiel 15, wässriger Nagellack	
35	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	36 g)1
	Isopropanol	5.5 g
	Propylenglykolmonomethylether	8.5 g
	Rouge Covasorb W 3768 (Wz. der Fa. Wackherr,	
	CAS-Nr. 2379-74-0)	0.5 g
40	Silicones DC 556 (Wz. der Fa. Dow Corning,	-
	CTFA-Bezeichnung Phenyl Trimethicone)	0.2 g
	· ·	q. s.
	- · ·	q. s.
	Parfümöl	q. s.
45	1 Mengenangabe bezogen auf Festharz	

Beispiel 16, Nagellack (Polymermischung)

	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	24 g
5	Gantrez ES-435 (Wz. der Fa. ISP, Copolymer aus methylether und Maleinsäuredibutylester,	Vinyl-
	50%ige ethanolische Lösung) Rizinusöl	24 g)1
		2 g
	Ethanol	47.5 g
	Diethylphthalat	2 g
10	9,10-Anthracenedion (CAS-Nr. 81-48-1) Parfümöl	0.5 g
	1 Mengenangabe bezogen auf Festharz	q. s.
15	Beispiel 17, Nagellack (Polymermischung)	
	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	36 g
	Antaron WP-660 (Wz. der Fa. ISP, Copolymer aus	36 g
	Vinylyrrolidon und C30-Olefin)	12 g
	Rizinusöl	2 g
20	Ethanol	47.5 g
	Diethylphthalat	2 g
	9,10-Anthracenedion (CAS-Nr. 81-48-1) Parfümöl	0.5 g
	1 MI I MINUT	a.s.

Patentansprüche

1. Wässrige kosmetische Zusammensetzung, enthaltend ein Emulsionspolymerisat mit einer in Abwesenheit von Filmbildehilfsmitteln bestimmten Mindestfilmbildetemperatur MFT und wenigstens einer Glasübergangstemperatur T_g des getrockneten Films, wobei

 $35^{\circ}C \leq T_g \leq 80^{\circ}C \text{ und}$

$$T_g - MFT \ge 8$$
°C.

- Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Maximum der Teilchengrößenverteilung des Emulsionspolymerisats im Bereich von 50 bis 200 nm liegt.
- Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Emulsionspolymerisat wenigstens 2 Gew.-% Einheiten eines Monomers der Formel I enthält,

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^2 \\
\mathbb{R}^3 \\
\mathbb{R}^3
\end{array}$$

25

worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe stehen und R^3 für $C_9-C_{30}-Alkyl$ steht.

- 30 4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei es sich bei dem Monomer der Formel I um Laurylacrylat, Stearylacrylat, Laurylmethacrylat und/oder Stearylmethacrylat handelt.
- 5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem Emulsionspolymerisat um ein mehrstufiges
 Emulsionspolymerisat handelt, das wenigstens eine erste Polymerdomäne und wenigstens eine zweite Polymerdomäne aufweist,
 wobei die erste Polymerdomäne aufgebaut ist aus
- 40 5 bis 50 Gew.-Teilen Monomereinheiten mit mindestens einer ionischen oder ionogenen Gruppe und,
 - 50 bis 95 Gew.-Teilen neutralen Monomereinheiten

32

und die zweite Polymerdomäne im Wesentlichen aus neutralen Monomereinheiten aufgebaut ist.

- Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei es sich bei den Mono meren mit ionischer oder ionogener Gruppe um ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren handelt.
 - 7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei die Carbonsäuregruppen ganz oder teilweise neutralisiert sind.

10

- 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die erste Polymerdomäne aufgebaut ist aus
- 5 bis 40 Gew.-Teilen Monomereinheiten mit mindestens einer ionischen oder ionogenen Gruppe,
 - 2 bis 50 Gew.-Teilen Einheiten von Monomeren der Formel
 I,
- 20 10 bis 93 Gew.-Teilen Einheiten von C_1-C_8 -Alkyl(meth)-acrylaten, Vinylestern von C_1-C_{18} -Alkancarbonsäuren, Vinylaromaten oder Mischungen davon, und
- 0 bis 40 Gew.-Teilen Einheiten davon verschiedener Monomeren,

und die zweite Polymerdomäne aufgebaut ist aus

- 60 bis 100 Gew.-Teilen Einheiten von C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von C₁-C₁₈-Carbonsäuren, Vinylaromaten oder Mischungen davon, und
 - 0 bis 40 Gew.-Teilen Einheiten davon verschiedener Monomeren.

- Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei das Gewichtsverhältnis der ersten Polymerdomäne zur zweiten Polymerdomäne im Bereich von 10:90 bis 60:40 liegt.
- 40 10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die 20 bis 90 Gew.-% Wasser enthält.
- Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die wenigstens einen Zusatzstoff enthält, der aus Farbmitteln,
 Tensiden, Dispergiermitteln, Netzmitteln, Verdickungsmitteln,
 Haarkonditionierungsmitteln, Feuchthaltemitteln, Verlaufsmitteln,
 Konservierungsmitteln, Schaumverhütungsmitteln, chela-

tisierenden Mitteln, Puffern, UV-Absorptionsmitteln, filmbildenden Polymeren und Gemischen davon ausgewählt ist.

Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche in
 Form eines Nagellacks oder einer Haarfestigerformulierung.

13. Verwendung eines Emulsionspolymerisats gemäß Definition in einem der Ansprüche 1 bis 9, als filmbildendes Mittel in einer kosmetischen Zusammensetzung, insbesondere in wässrigen Zusammensetzungen.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/13863 A3

(51) Internationale Patentklassifikation7:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/08094

A61K 7/043

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. August 2000 (18.08.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

199 39 326.5

19. August 1999 (19.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE): 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WITTELER, Helmut [DE/DE]; Birkenstrasse 9, 67259 Beindersheim (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorscher Ring 2c, 67227 Frankenthal (DE). SCHLARB, Bernhard [DE/DE]; Dhauner Strasse 15a, 67067 Ludwigshafen (DE).

- (74) Anwalt: KINZEBACH, Werner; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, RO, SI, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

(88)Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:

26. Juli 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS COSMETIC COMPOSITION

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE KOSMETISCHE ZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: Disclosed is an aqueous cosmetic composition containing and emulsion polymer with a minimum temperature of film formation MFT that is determined in the absence of film forming auxiliaries and with at least one glass transition temperature T_g of the dried film, whereby 35 °C $\leq T_g \leq 80$ °C and T_g - MFT ≥ 8 °C. The composition is especially a nail varnish or a hair fixative formulation.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine wässrige kosmetische Zusammensetzung, enthaltend ein Emulsionspolymerisat mit einer in Abwesenheit von Filmbildehilfsmitteln bestimmten Mindestfilmbildetemperatur MFT und wenigstens einer Glasübergangstemperatur T_g des getrockneten Films, wobei 35 °C \leq T_g \leq 80 °C und T_g - MFT \geq 8 °C. Die Zusammensetzung ist insbesondere ein Nagellack oder eine Haarfestigerformulierung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. ational Application No

	······································			7 00094			
A. CLASS	IFICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/043						
According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS SEARCHED							
IPC 7							
	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)						
CHEM ABS Data, EPO-Internal							
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category •	Citation of document, with indication, where appropriate, of the n	elevant passages		Relevant to claim No.			
X	US 5 688 493 A (T. SUGAWARA ET A 18 November 1997 (1997–11–18) claim 1; examples 4–6	L.)		1			
X	FR 2 750 600 A (L'OREAL) 9 January 1998 (1998-01-09) claim 1; examples 4,12			1			
Χ.	FR 2 733 147 A (FIABILA S.A.) 25 October 1996 (1996-10-25) claims 1-10; examples 2,3			1			
X	US 5 925 336 A (D. GARBER ET AL. 20 July 1999 (1999-07-20) the whole document)		1			
j		-/					
İ		•					
X Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	Patent family me	embers are listed in	annex.			
	egories of cited documents :	'T' later document publish					
conside	nt defining the general state of the art which is not ared to be of particular relevance	or priority date and no cited to understand the invention					
filing da		"X" document of particular cannot be considered	relevance; the cla I novel or cannot b	imed invention e considered to			
which is	nt which may throw doubts on priority ctaim(s) or s cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified)	'Y' document of particular	relevance; the cla	med invention			
	nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered document is combine ments, such combina	d with one or more	other such docu-			
'P' documer later tha	nt published prior to the international filing date but an the priority date claimed	in the art. *&* document member of I	-	•			
Date of the a	ctual completion of the international search	Date of mailing of the					
7	February 2001	21/02/200)1				
Name and m	alling address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer					
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Glikman,	J-F				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ational Application No
PCT/EP 00/08094

0.10		PCT/EP 00/08094
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
L	US 6 139 822 A (R. SOCCI ET AL.) 31 October 2000 (2000-10-31) column 13, line 37-55	1
X,P	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! STN; abstract 131: 248 074, XP002159682 abstract & JP 11 269041 A (DAICEL CHEM. IND. LTD) 5 October 1999 (1999-10-05)	1
A	US 4 158 053 A (J. GREENE ET AL.) 12 June 1979 (1979-06-12) the whole document	1
	•	
	·	
1		
	•	
	(continuation of second sheet) / July 1903)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ational Application No
PCT/EP 00/08094

				101/11	00/08094
Patent document cited in search repor	t	Publication date	Pa m	itent family nember(s)	Publication date
US 5688493	A	18-11-1997	JP JP JP DE EP SG	2115767 C 6080537 A 8018950 B 69329585 D 0568035 A 46195 A	06-12-1996 22-03-1994 28-02-1996 30-11-2000 03-11-1993 20-02-1998
FR 2750600	A	09-01-1998	EP WO JP US	0847270 A 9800096 A 10511406 T 5965116 A	17-06-1998 08-01-1998 04-11-1998 12-10-1999
FR 2733147	Α	25-10-1996	NONE		·
US 5925336	A	20-07-1999	BR EP WO	9612280 A 0869765 A 9724102 A	13-07-1999 14-10-1998 10-07-1997
US 6139822	A	31-10-2000	AU EP WO	4549599 A 1028691 A 9963948 A	30-12-1999 23-08-2000 16-12-1999
JP 11269041	A	05-10-1999	NONE		
US 4158053	A	12-06-1979	AR AU BE BR CA DE DK EG EP ES FR GB IT JP LU NL	217665 A 512523 B 3269678 A 861728 A 7800402 A 1085303 A 2757773 A 559777 A 13244 A 0000819 A 465263 A 2399238 A 2002013 A,B 1096350 B 64028836 A 78679 A	15-04-1980 16-10-1980 02-08-1979 12-06-1978 08-05-1979 09-09-1980 22-02-1979 06-02-1979 31-12-1980 21-02-1979 16-09-1978 02-03-1979 14-02-1979 26-08-1985 03-03-1979 17-04-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Jationales Aktenzeichen PCT/EP 00/08094

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61K7/043

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K IPK 7

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsuttlerte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 688 493 A (T. SUGAWARA ET AL.) 18. November 1997 (1997-11-18) Anspruch 1; Beispiele 4-6	1
X	FR 2 750 600 A (L'OREAL) 9. Januar 1998 (1998-01-09) Anspruch 1; Beispiele 4,12	1
X	FR 2 733 147 A (FIABILA S.A.) 25. Oktober 1996 (1996-10-25) Ansprüche 1-10; Beispiele 2,3	1
X	US 5 925 336 A (D. GARBER ET AL.) 20. Juli 1999 (1999-07-20) das ganze Dokument 	1
	-/	

	X	Weltere Veröffentlichun entnehmen	gen sind der Fortsetzung von Feld C zu
_	_		

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröftentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
- ausgeführt)

 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Öffenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffantlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Veröfindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 21/02/2001 7. Februar 2001 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevolfmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Glikman, J-F Fax: (+31-70) 340-3016

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. lationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/08094

		P 00/08094		
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teik	Betr. Anspruch Nr.		
L	US 6 139 822 A (R. SOCCI ET AL.) 31. Oktober 2000 (2000-10-31) Spalte 13, Zeile 37-55	1		
X,P	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! STN; Zusammenfassung 131: 248 074, XP002159682 Zusammenfassung & JP 11 269041 A (DAICEL CHEM. IND. LTD) 5. Oktober 1999 (1999-10-05)	1		
A	US 4 158 053 A (J. GREENE ET AL.) 12. Juni 1979 (1979-06-12) das ganze Dokument			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inc. ationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/08094

			PC1/EP 00/08094			
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 5688493	Α	18-11-1997	JP JP JP DE EP SG	2115767 C 6080537 A 8018950 B 69329585 D 0568035 A 46195 A	06-12-1996 22-03-1994 28-02-1996 30-11-2000 03-11-1993 20-02-1998	
FR 2750600	А	09~01-1998	EP WO JP US	0847270 A 9800096 A 10511406 T 5965116 A	17-06-1998 08-01-1998 04-11-1998 12-10-1999	
FR 2733147	A	25-10-1996	KEI	 NE		
US 5925336	Α	20-07-1999	BR EP WO	9612280 A 0869765 A 9724102 A	13-07-1999 14-10-1998 10-07-1997	
US 6139822	A 	31-10-2000	AU EP Wo	4549599 A 1028691 A 9963948 A	30-12-1999 23-08-2000 16-12-1999	
JP 11269041	Α	05-10-1999	KEINE			
US 4158053	A .	12-06-1979	AR AU BE BR CA DE DK EP ES FR GB IT JP LU NL ZA	217665 A 512523 B 3269678 A 861728 A 7800402 A 1085303 A 2757773 A 559777 A 13244 A 0000819 A 465263 A 2399238 A 2002013 A,B 1096350 B 54028836 A 78679 A 7800033 A 7707015 A	15-04-1980 16-10-1980 02-08-1979 12-06-1978 08-05-1979 09-09-1980 22-02-1979 06-02-1979 31-12-1980 21-02-1979 16-09-1978 02-03-1979 14-02-1979 26-08-1985 03-03-1979 17-04-1978 07-02-1979 27-06-1979	